

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



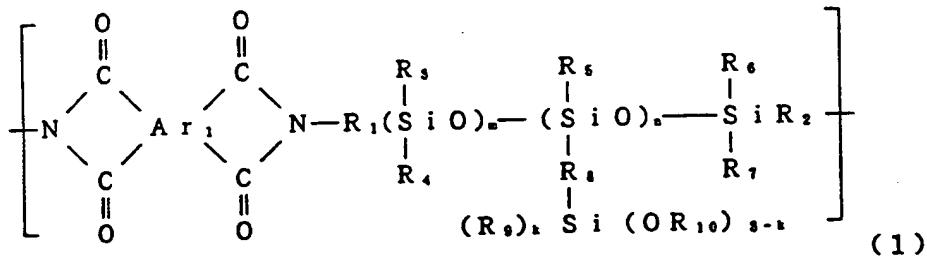
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | | | |
|---|--|---|-------------------------------|------------------------------------|
| (51) 国際特許分類6 C08G 73/10, 77/455 | | A1 | (11) 国際公開番号 (43) 国際公開日 | WO95/33000 1995年12月7日(07.12.95) |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP95/01039 (22) 国際出願日 1995年5月30日(30.05.95) (34) 優先権データ 特願平6/140840 1994年5月31日(31.05.94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 新日本化学株式会社 [NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.] (JP/JP) 〒104 東京都中央区銀座五丁目13番16号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および 古川信之(FURUKAWA, Nobuyuki) (JP/JP) 〒803 福岡県北九州市小倉北区中井4-7-4-401 Fukuoka, (JP) 藤山 敏(FUJIYAMA, Takeshi) (JP/JP) 〒803 福岡県北九州市小倉北区原町1-3-30 Fukuoka, (JP) 湯浅正敏(YUASA, Masatoshi) (JP/JP) 〒803 福岡県北九州市小倉北区中井4-7-1-203 Fukuoka, (JP) | | (74) 代理人 弁理士 藤本博光, 外(FUJIMOTO, Hiromitsu et al.) 〒100 東京都千代田区永田町二丁目14番2号 山王グランドビルディング3階317区 藤本特許法律事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). | | |
| | | 添付公開書類 国際調査報告書 | | |
| (54) Title : POLYIMIDE CONTAINING SILICATE GROUPS | | | | |
| (54) 発明の名称 シリケート基含有ポリイミド | | | | |
| $\left[\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ & & \\ \text{C} & -\text{Ar}_1- & \text{C} \\ & & \\ \text{N} & & \text{N}-\text{R}_3(\text{Si}-\text{O})_n-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Ar}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{R}_4 & \text{C} \\ & & \\ \text{O} & & \text{O} \\ \end{array} \right]_m \quad (1)$ | | | | |
| (57) Abstract | | | | |
| <p>The invention provides a novel polyimide containing silicate groups, which is excellent in mechanical and electrical properties, heat resistance and also the formability into film, and a film-forming heat-resistant material excellent in solvent and bending resistances and bondability. The polyimide has repeating units each represented by general formula (1) and is produced from a tetracarboxylic acid anhydride and a diamine having at least one alkyl silicate group as the side-chain substituent. In said formula (1) Ar₁ represents a tetravalent organic group; R₁ and R₂ are absent or each represents C₁-C₄ alkylene or phenylene; R₃ to R₇, R₉ and R₁₀ represent each C₁-C₆ hydrocarbyl; R₈ represents ethylene or C₃-C₆ alkylene; m and n represent each independently an integer of 1 to 10; and k represents an integer of 0 to 2.</p> | | | | |

(57) 要約

機械的特性、耐熱特性、電気的特性に優れ、しかもフィルム形成能に優れた新規なシリケート基含有ポリイミド樹脂を提供すると併に、優れた耐溶剤性、耐屈曲性、接着性を有するフィルム形成可能な耐熱材料を提供する。

下記一般式(1)



(式中、 Ar_1 は 4 個の有機基を示し、 R_1 、 R_2 は存在しないか又は炭素数 1～4 のアルキレン基又はフェニレン基を示し、 R_3 ～ R_8 、 R_9 、 R_{10} は炭素数 1～6 の炭化水素基を示し、 R_9 はエチレン基又は炭素数 3～6 のアルキレン基を示し、 m 、 n はそれぞれ独立に 1～10 の整数を示し、 k は 0～2 の整数を示す)

で表される繰り返し単位を有するシリケート基含有ポリイミドであり、テトラカルボン酸無水物と、側鎖置換基として少なくとも 1 個のアルキルシリケート基を有するジアミン成分より製造される。

情報としての用途のみ
PCTに基づいて公開される国際出版をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

| | | | | | | | |
|----|-----------|----|-------------|----|----------|-----|------------|
| AM | アルメニア | EE | エストニア | LK | スリランカ | RU | ロシア連邦 |
| AT | オーストリア | ES | スペイン | LR | リベリア | SD | スードアン |
| AU | オーストラリア | FI | フィンランド | LT | リトアニア | SE | スウェーデン |
| BB | ベルベト | FR | フランス | LU | ルクセンブルグ | SG | シンガポール |
| BE | ベルギー | GA | ガボン | LV | ラトヴィア | SIL | スロヴェニア |
| BG | ブルガリア | GB | イギリス | MC | モナコ | SK | スロヴァキア共和国 |
| BJ | ベナン | GE | グルジア | MD | モルドバ | SN | セネガル |
| BR | ブラジル | GN | ギニア | MG | マダガスカル | SZ | スワジランド |
| BY | ベラルーシ | GR | ギリシャ | ML | マリ | TD | チャード |
| CA | カナダ | HU | ハンガリー | MN | モンゴル | TG | トーゴ |
| CF | 中央アフリカ共和国 | IE | アイルランド | MR | モーリタニア | TJ | タジキスタン |
| CG | コンゴー | IS | アイスランド | MW | マラウイ | TM | トルクメニスタン |
| CH | スイス | IT | イタリー | MX | メキシコ | TT | トリニダード・トバゴ |
| CI | コート・ジボアール | JP | 日本 | NE | ニジペール | UA | ウクライナ |
| CM | カメルーン | KE | ケニア | NL | オランダ | UG | ウガンダ |
| CN | 中国 | KG | キルギスタン | NO | ノルウェー | US | 米国 |
| CZ | チェコ共和国 | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | NZ | ニュージーランド | UZ | ウズベキスタン共和国 |
| DE | ドイツ | KR | 大韓民国 | PL | ポーランド | VN | ヴィエトナム |
| DK | デンマーク | KZ | カザフスタン | PT | ポルトガル | | |
| | | LI | リヒテンシュタイン | RO | ルーマニア | | |

明 紹 書

シリケート基含有ポリイミド

技 術 分 野

本発明は、ポリイミド樹脂、特にポリマー側鎖にアルキルシリケートを有するポリイミド樹脂に関するものである。

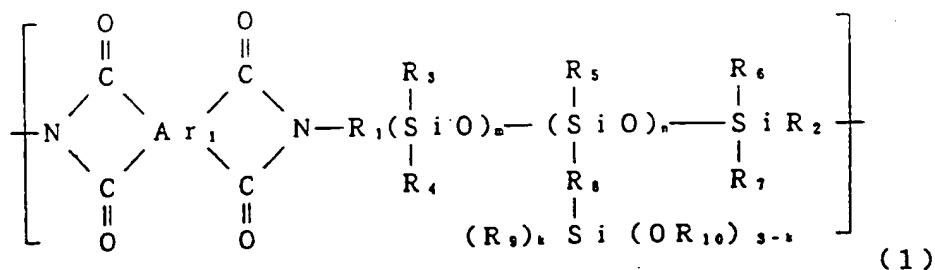
背 景・技 術

ポリイミド系樹脂は、耐熱性、電気特性、機械的特性に優れ、フィルム、コーティング剤、あるいは成形材料として幅広く利用されている。近年、ポリイミド樹脂の可撓性を利用し、接着材料としての応用も検討されている（特開平3-177472号公報）。しかし、これらは、いずれも直鎖型の熱可塑性ポリイミドであり、ガラス転移温度以上での強度が極度に低下し、耐溶剤性に劣るという欠点を有していた。これを改良するために、ジアミノシロキサン等のソフトセグメントを共重合させることが検討されている（特開平4-36321号公報、特開平5-112760号公報）。また、末端に架橋性基を有する熱硬化型ポリイミドも開発されている（特開平3-259980号公報）。しかし、これらは、低分子量のオリゴマーであるためフィルム形成が困難で、ワニスとしての使用に限定され、また、高い硬化温度を必要とするという欠点を有していた。

発 明 の 開 示

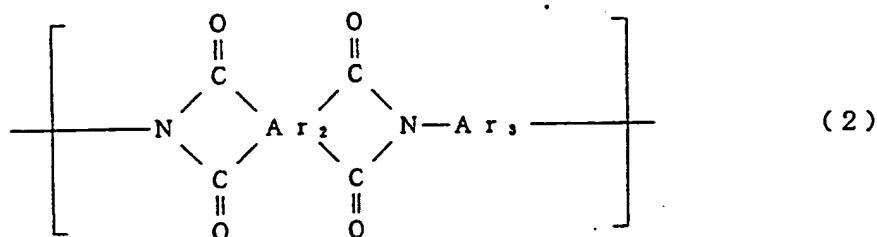
本発明は、上記従来技術の欠点を克服し機械的特性、耐熱特性、電気的特性に優れ、しかもフィルム形成能に優れた新規なシリケート基含有ポリイミド樹脂を提供すると共に、優れた耐溶剤性、耐屈曲性、接着性を有するフィルム形成可能な耐熱材料を提供するものである。

すなわち、本発明は、下記一般式（1）



(式中、 Ar_1 は 4 値の有機基を示し、 R_1 、 R_2 は存在しないか又は炭素数 1～4 のアルキレン基又はフェニレン基を示し、 R_3 ～ R_8 、 R_{10} は炭素数 1～6 の炭化水素基を示し、 R_9 はエチレン基又は炭素数 3～6 のアルキレン基を示し、 m 、 n はそれぞれ独立に 1～10 の整数を示し、 k は 0～2 の整数を示す)

で表される繰り返し単位を有するシリケート基含有ポリイミドであり、また、一般式 (1) で表される繰り返し単位 1～80 モル%、下記一般式 (2)



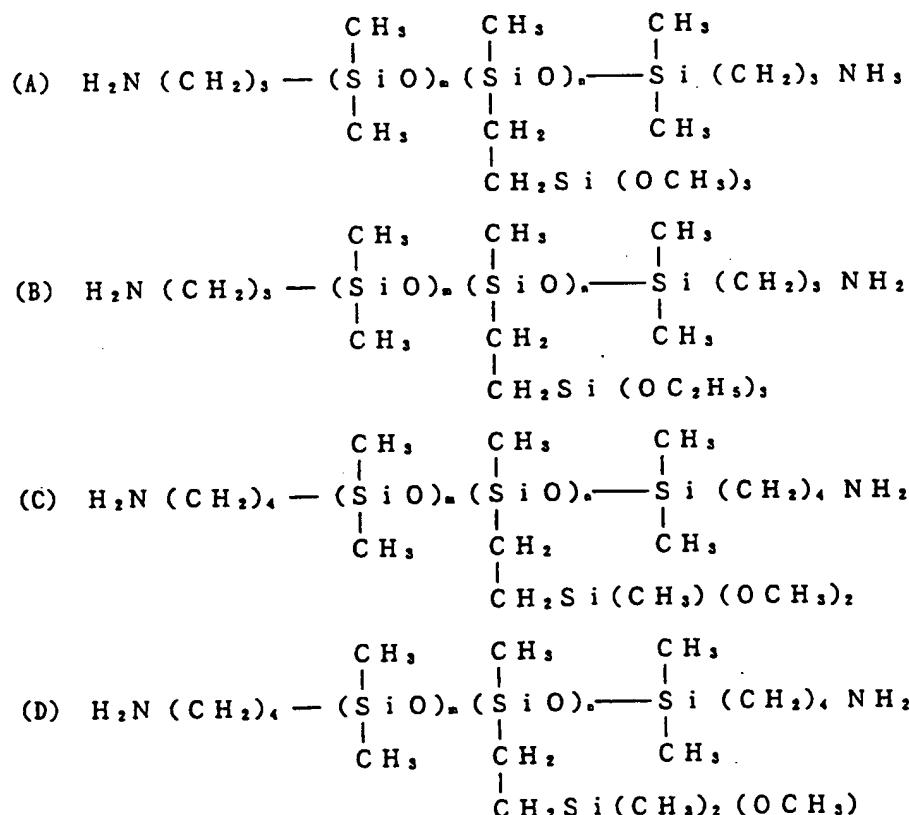
(式中、 Ar_2 は 4 値の有機基を示し、 Ar_3 は少なくとも 3 個の芳香環を有する 2 値の有機基を示す)

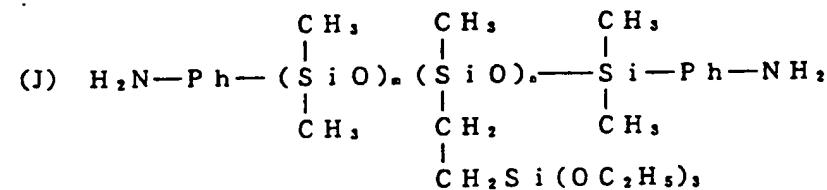
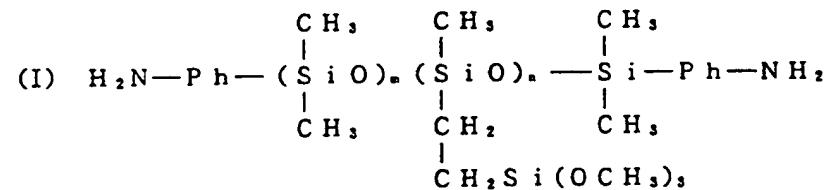
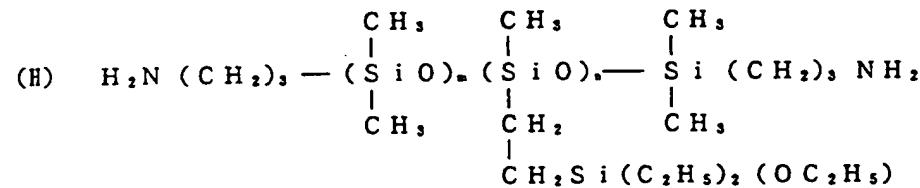
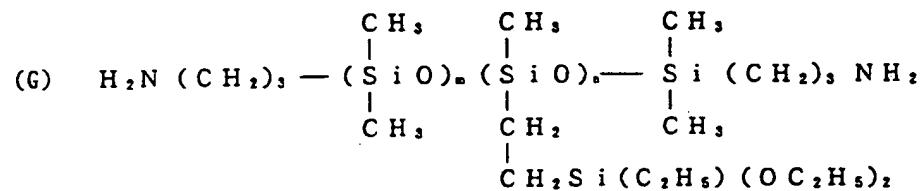
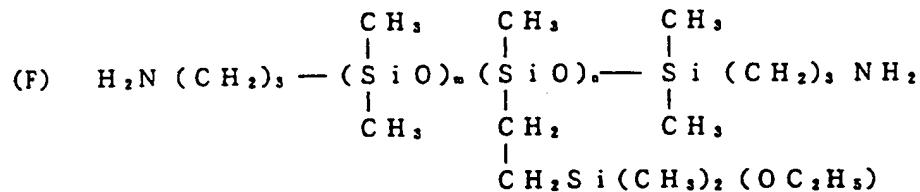
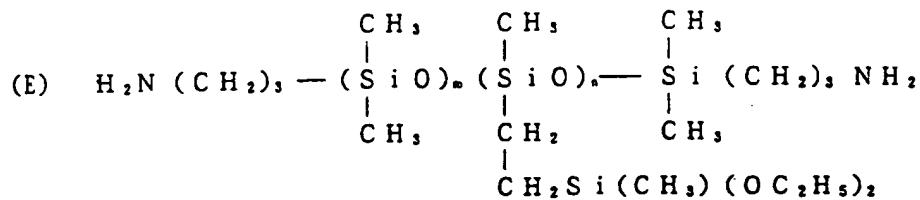
で表される繰り返し単位 20～99 モル% よりなるシリケート基含有ポリイミドである。

前記一般式 (1) で表される繰り返し単位はテトラカルボン酸無水物とジアミンより構成されるが、式中の Ar_1 は原料であるテトラカルボン酸無水物を構成する 4 値の有機基であって、そのようなテトラカルボン酸無水物としては、具体的には、3, 3', 4, 4' -ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 3', 4, 4' -テ

トトラカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシフェニル) プロパン二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシフェニル) スルホン二無水物等の少なくとも2個の芳香環を有するテトラカルボン酸二無水物が挙げられるが、ピロメリット酸無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸無水物等のテトラカルボン酸無水物を用いることもできる。

さらに本発明に用いる前記一般式（1）を構成するためのジアミン成分として具体的には、

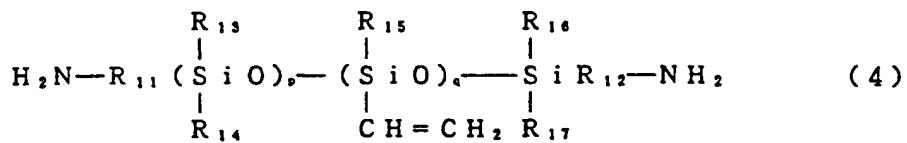




(式中、Phはフェニレン基を表し、m、nはそれぞれ独立に、
1～10の整数を示す。)

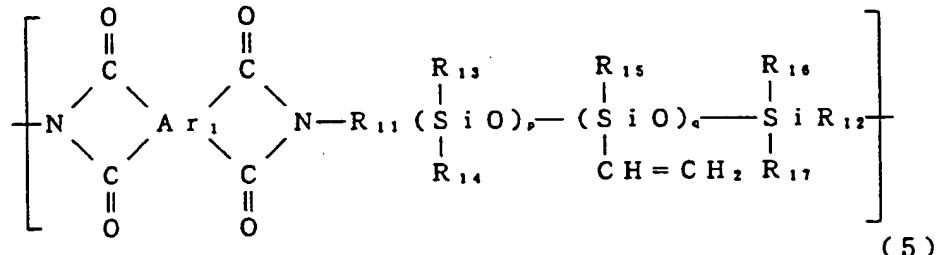
等が挙げられるが、側鎖置換基として少なくとも1個のアルキルシリケート基を有していれば、これらに限定されず用いることができる。さらにこれらは、1種またはそれ以上を組み合わせて用いることができる。

また、前記一般式(1)で表される繰り返し単位を構成する方法としては、下記一般式(4)



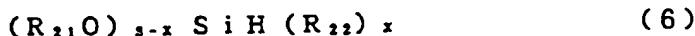
(式中、 R_{11} 、 R_{12} は存在しないか又は炭素数1～4のアルキレン基又はフェニレン基を示し、 R_{13} ～ R_{17} は炭素数1～6の炭化水素基を示し、 p 、 q はそれぞれ独立に1～10の整数を示す)

で表されるビニル基含有ジアミノシロキサンとテトラカルボン酸二無水物から、下記一般式(5)



(式中、 Ar_1 は4価の有機基を示し、 R_{11} 、 R_{12} は存在しないか又は炭素数1～4のアルキレン基又はフェニレン基を示し、 R_{13} ～ R_{17} は炭素数1～6の炭化水素基を示し、 p 、 q はそれぞれ独立に、1～10の整数を示す)

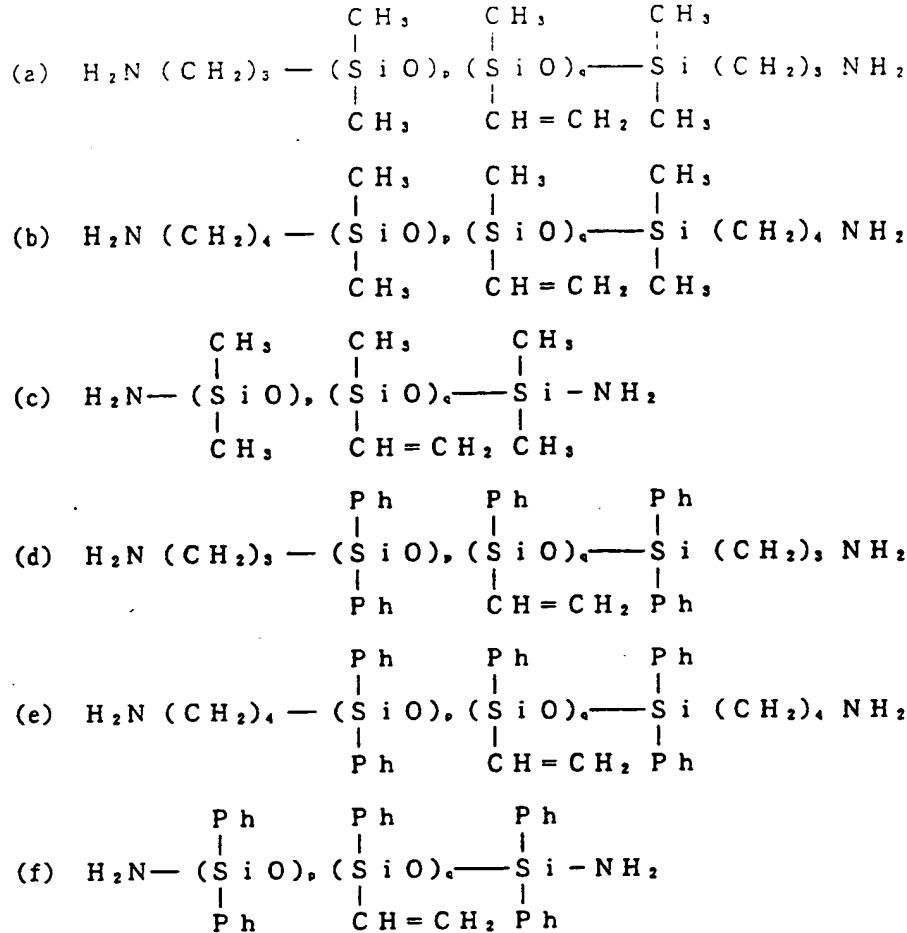
で表される繰り返し単位を構成させた後、下記一般式(6)



(式中、 R_{21} 、 R_{22} は炭素数1～6の炭化水素基を示し、 x は0～2の整数を示す)

で表される化合物とのヒドロシリル化反応により製造することもできる。

前記一般式(4)で表されるビニル基含有ジアミノシロキサンの具体例としては、



(式中、 Ph はフェニル基を示し、 p、 q はそれぞれ独立に、

1 ~ 10 の整数を示す)

等が挙げられるが、側鎖置換基として少なくとも1個のビニル基を有していれば、これらに限定されず用いることができる。

また、前記一般式(6)で表されるヒドロアルキシリケート化合物の具体例としては、

- (a) H Si (OCH₃)₃
- (b) H Si (OC₂H₅)₃
- (c) H Si (CH₃) (OCH₃)₂
- (d) H Si (CH₃) (OC₂H₅)₂
- (e) H Si (CH₃)₂ (OCH₃)
- (f) H Si (CH₃)₂ (OC₂H₅)
- (g) H Si (C₂H₅) (OCH₃)₂
- (h) H Si (C₂H₅)₂ (OCH₃)
- (i) H Si (C₂H₅) (OC₂H₅)₂
- (j) H Si (C₂H₅)₂ (OC₂H₅)
- (k) H Si (OCH₂ CH₂ OCH₃)₃
- (l) H Si (OCH₂ CH₂ OC₂H₅)₃

等が挙げられるが、ヒドロアルキルシリケート基を含有する化合物であれば、これらに限定されず使用することができる。

さらに、これらヒドロアルキルシリケートと前記一般式(5)で表されるビニル基含有ポリマーと反応させて、前記一般式(1)で示される繰り返し単位を構成させる際、反応触媒として、塩化白金酸等を用いることができる。

また、前記一般式(5)で示される繰り返し単位のビニル基と反応させる際、これらヒドロアルキルシリケート化合物は、ビニル基当量に対し、1.0～5.0モル当量の範囲で用いることが好ましい。

前記一般式(2)で示される繰り返し単位を構成するために用いるジアミン成分としては、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、2,2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニル、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,4-ジアミノベンゼン、2,5-ジアミントルエン等が挙げられるが、少なくとも3個の芳香環を有するジアミノ化合物を用いることが好ましい。

さらに、

- (a) 4-(3-ヒドロキシフェノキシカルボニル)-1,3-ジアミノベンゼン
- (b) 4-(2-ヒドロキシフェノキシカルボニル)-1,3-ジアミノベンゼン

ン

(c) 4-(4-ヒドロキシフェノキシカルボニル)-1,3-ジアミノベンゼン

(d) 5-(2-ヒドロキシフェノキシカルボニル)-1,3-ジアミノベンゼン

(e) 5-(3-ヒドロキシフェノキシカルボニル)-1,3-ジアミノベンゼン

(f) 5-(4-ヒドロキシフェノキシカルボニル)-1,3-ジアミノベンゼン

(g) 4-(2-アミノフェノキシ)-1,3-ジアミノベンゼン

(h) 4-(3-アミノフェノキシ)-1,3-ジアミノベンゼン

(i) 4-(4-アミノフェノキシ)-1,3-ジアミノベンゼン

(j) 5-(2-アミノフェノキシ)-1,3-ジアミノベンゼン

(k) 5-(3-アミノフェノキシ)-1,3-ジアミノベンゼン

(l) 5-(4-アミノフェノキシ)-1,3-ジアミノベンゼン

(m) 4-(3,5-アミノフェノキシ)-1,3-ジアミノベンゼン

(n) 4-(2-アミノフェノキシカルボニル)-1,3-ジアミノベンゼン

等のヒドロキシ基、カルボキシル基を有するジアミノ化合物またはトリアミン類、テトラアミン類を用いることもできる。

このようにして合成した前記一般式(1)で示されるポリイミドは、シリケート基を側鎖に含有するため接着性能に優れ、しかも、加水分解反応、加熱加水分解反応により架橋構造を構成させることができため、耐熱性、強度、耐溶剤性にすぐれた材料となる。

図面の簡単な説明

図1は、実施例1で得られたシリケート基含有ポリイミドの赤外吸収スペクトル図である。

図2は、実施例1で得られたシリケート基含有ポリイミドの熱機械的分析(TMA)特性図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、実施例に基づいて、本発明を更に詳しく説明する。なお、本実施例で用いた略号は、以下の化合物を示し、表中の括弧付記号は本明細書中に記載した化合物を示す。

化合物の略号

BTDA : 3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

ODPA : 3, 3', 4, 4' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物

DSDA : 3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物

PMDA : ピロメリット酸無水物

BAPP : 2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン

BAPS : ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン

BAPS-M : ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン

BAPB : 4, 4' - ビス (4-アミノフェノキシ) ジフェニル

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

DMAc : N, N-ジメチルアセトアミド

PSX6 : 平均分子量 800 のジアミノポリジメチルシロキサン化合物

PSX7 : 平均分子量 1200 のジアミノポリジメチルシロキサン化合物

合成例 1

乾燥NMP 150 ml 中に、BAPP 37.0 g (0.09 mol) 、架橋性官能基を有するジアミノ化合物 (a) 8.5 g (0.01 mol) を加え溶解した。続いて、溶液温度を 30°C 以下に保ち ODPA 31.1 g (0.10 mol) を少量づつ加え、約 5 時間攪拌し重合反応を行い、ポリアミド酸溶液を得た。Dean-Shyutark 型の反応器で、合成したポリアド酸溶液中に、m-キシレン 50 g を添加し、180°C に加熱し、溶液イミド化を行った。反応終了後、室温まで冷却した後、ヒドロトリエトキシシラン (0.12 mol) を少量ずつ添加した。全量添加した後、ヒドロシリル化触媒として、塩化白金酸 ($H_2PtCl_6 \cdot H_2O$) 0.01 g を加え、5 時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、樹脂溶液の一部をガラス基板上にキャストし、100°C (1 時間) で乾燥し、ガ

ラス基板上から剥離し、金属枠にフィルムを固定した後、150°C(30分)、200°C(10分)、にてポリイミドフィルムを作成した。

実施例1

BTDA 32.2 g、BAPP 37.0 g、ジアミノシロキサン(A) 8.5 gを原料として用い、合成例1の方法で、シリケート基含有ポリイミドを合成した。その赤外吸収スペクトルを図1に、また、TMA特性を図2に示した。さらに200°Cで(1時間)の熱処理を行い、硬化後の樹脂特性を測定した。その結果を表1に示した。

実施例2~12

合成例1の方法を用い、重合反応を行なった。その重合モノマー組成および重合結果を表1に示した。

さらに、ポリイミドフィルムを作成したのち、基本物性を測定した。その結果を表1に併せて示す。

比較例1~4

アルキルシリケート基を有しないジアミノシロキサンを用いる以外は、合成例1と同様に樹脂を合成した。

その組成及び基本物性を表1に示した。これらの樹脂は、150°C(30分)、200°C(10分)でフィルム作成し、物性を測定した。また、さらに、このフィルムを200°C(1時間)処理した後、再度物性測定を行ったが、その物性の変化はほとんど無かった。

表1

| | | 実施例 | | | | | | | |
|-----------|---|--|--|--|--|---|---|--|--|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 樹脂原料 | カルボン酸無水物(モル%) ジアミン化合物(モル%) ヒドロアロキシンシラン化合物(モル%) ¹⁾ | BTDA 100 BAPP 90 (A) 10 | DSDA 100 BAPS-M 90 (B) 10 | BTDA 100 BAPP 80 (C) 20 | ODPA 100 BAPB 80 (D) 20 | BTDA 90 PMDA 10 BAPS 70 (E) 30 | DSDA 50 BTDA 50 BAPS-M 70 (a) 30 | BTDA 100 BAPS-M 80 (b) 20 | DSDA 100 BAPS-M 90 (a) 10 ② 2 |
| | 溶媒 粘度(cps) | NMP 5,000 | NMP 7,000 | NMP 4,000 | NMP 5,500 | NMP 3,500 | NMP 4,500 | NMP 4,000 | DMAc 5,000 |
| 4) 硬化前の特性 | 2) 弾性率 kg/mm ² 2) 強度 kg/mm ² 2) 伸び% 3) ガラス転移温度°C | 240 18.4 20.2 210 | 255 17.5 15.1 203 | 220 17.2 10.6 192 | 215 15.8 22.3 205 | 200 14.1 34.0 182 | 195 12.8 31.5 167 | 215 17.2 18.0 182 | 225 19.0 15.4 198 |
| 5) 耐薬品性 | クロロホルム ジクロロメタン トリクロロエチレン アセトニン メタノール DMF NMP | ○ ○ ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ △ △ | ○ ○ ○ ○ △ △ | ○ ○ ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ ○ ○ |
| 6) 硬化後の物性 | 2) 弾性率 kg/mm ² 2) 強度 kg/mm ² 2) 伸び% 3) ガラス転移温度°C | 252 20.3 19.0 217 | 267 19.2 14.3 212 | 235 19.0 9.6 208 | 225 18.1 20.5 220 | 220 16.3 27.2 195 | 206 14.0 27.2 180 | 223 19.0 15.3 195 | 234 21.1 10.2 211 |

表1 (続き)

| | | 実施例 | | | | 比較例 | | | |
|--------------|---|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | | 9 | 10 | 11 | 12 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 樹脂原料 | カルボン酸無水物(モル%) | BTDA 100 | DSDA 100 | BTDA 100 | ODPA 100 | BTDA 90 PMDA 10 | DSDA 50 BTDA 50 | BTDA 100 | DSDA 100 |
| | ジアミン化合物(モル%) | BAPS 90 (A) 10 | BAPS-M 90 (B) 10 | BAPP 80 (C) 20 | BAPB 80 (D) 20 | BAPS 70 PSX6 30 | BAPS-M 70 PSX6 30 | BAPS-M 80 PSX7 20 | BAPS-M 90 PSX7 10 |
| | ヒドロカルボキシラク化合物(モル%) ¹⁾ | ⑥ 2 | ⑦ 3 | ① 5 | ② 2 | - | - | - | ② 2 |
| | 反応溶媒 粘度(cps) | NMP 5,000 | NMP 7,000 | NMP 4,000 | NMP 5,500 | NMP 3,500 | NMP 4,500 | DMAc 4,000 | NMP 5,000 |
| 4) 硬化前の特性 | 2) 弾性率 kg/mm ² | 235 | 225 | 200 | 220 | 200 | 165 | 183 | 255 |
| | 2) 強度 kg/mm ² | 18.4 | 17.5 | 17.2 | 15.8 | 14.1 | 12.8 | 18.2 | 19.0 |
| | 2) 伸び% | 20.2 | 15.1 | 10.6 | 22.3 | 34.0 | 31.5 | 18.0 | 15.4 |
| | 3) ガラス転移温度°C | 225 | 195 | 202 | 237 | 225 | 240 | 265 | 235 |
| 5) 耐薬品性 | クロホルム ジクロロメタン トリクロ テセトン メタノール DMF NMP | ○ ○ ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ ○ ○ | △ △ △ ○ ○ × | × × × △ ○ × | × × △ ○ ○ × | × △ △ ○ ○ × |
| | 6) 硬化後の物性 | 2) 弾性率 kg/mm ² | 242 | 270 | 213 | 237 | - | - | - |
| | 2) 強度 kg/mm ² | 19.1 | 18.2 | 18.3 | 16.2 | - | - | - | - |
| | 2) 伸び% | 18.0 | 14.0 | 10.2 | 20.5 | - | - | - | - |
| | 3) ガラス転移温度°C | 236 | 208 | 221 | 244 | - | - | - | - |

1) ビニル基に対するモルパーセント

2) 引張試験(ASTM D-882-64-T)

3) 熱機械的分析(TMA)

4) フィルム形成後の測定値

5) フィルム浸漬 1hr後の評価

○: 不溶, △: 膨潤, ×: 溶解

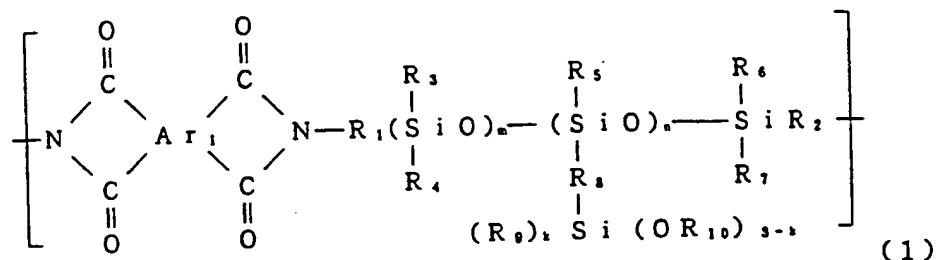
6) 200°C/1hr処理後の測定値

産業上の利用可能性

本発明のポリイミド樹脂は、フィルム状、粉体状あるいはワニス状で用いることができる。また、本発明によるポリイミド樹脂は、ポリイミド側鎖に、アルキルシリケート基を有するため、架橋反応により耐熱性、耐薬品性を向上させることができる。これらの具体的用途としては、耐熱性接着材料、エポキシ樹脂改質剤、耐熱性塗料、複合材料用樹脂、電子材料用コーティング剤、プリント基板用接着フィルム、成型材料等の幅広い用途が期待できる。

請求の範囲

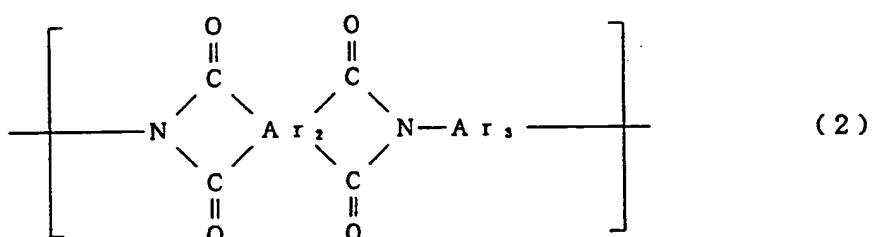
1 下記一般式(1)



(式中、 Ar_1 は 4 個の有機基を示し、 R_1 、 R_2 は存在しないか又は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基又はフェニレン基を示し、 $R_3 \sim R_7$ 、 R_8 、 R_{10} は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基を示し、 R_9 はエチレン基又は炭素数 3 ~ 6 のアルキレン基を示し、 m 、 n はそれぞれ独立に 1 ~ 10 の整数を示し、 l 、 k は 0 ~ 2 の整数を示す)

で毒される繰り返し単位を有するシリケート基含有ポリイミド。

一般式(1)で表される繰り返し単位1~80モル%、下記一般式(2)



(式中、 A_{T_2} は4価の有機基を示し、 A_{T_3} は少なくとも3個の芳香環を有する2価の有機基を示す)

で表される繰り返し単位 20~99 モル% よりなることを特徴とする請求項 1 記載のシリケート基含有ポリイミド。

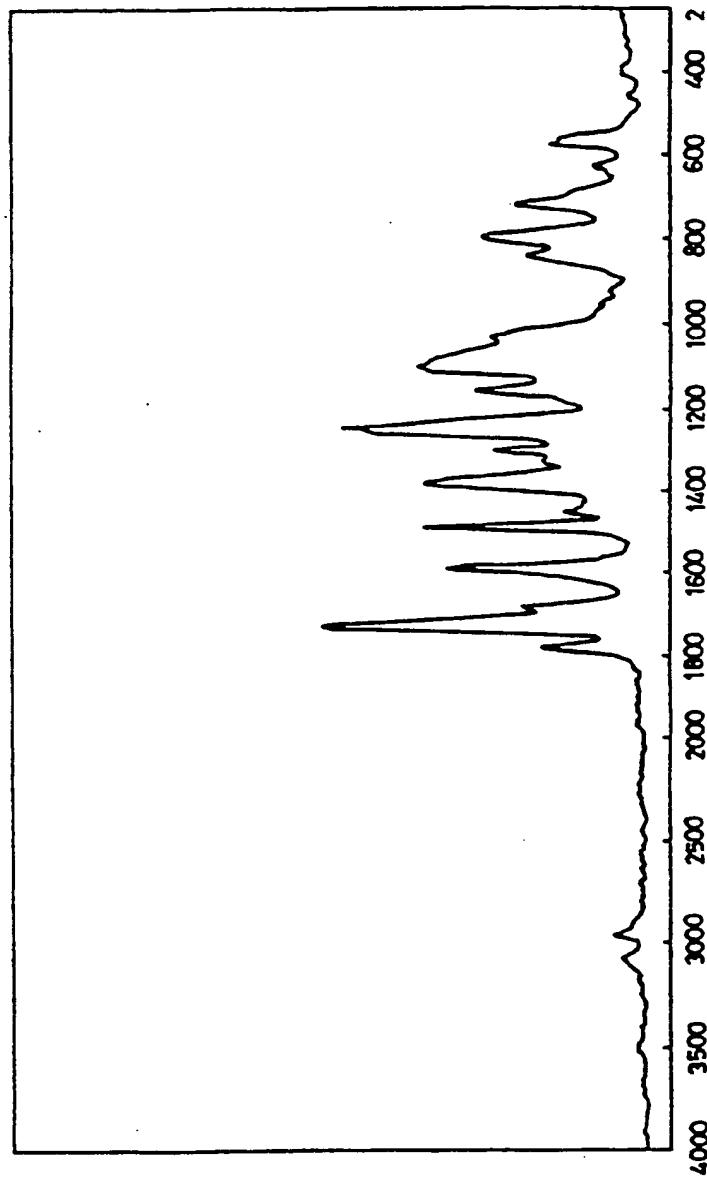
3. 一般式(1)で示される繰り返し単位の A_r が、下記一般式(3)



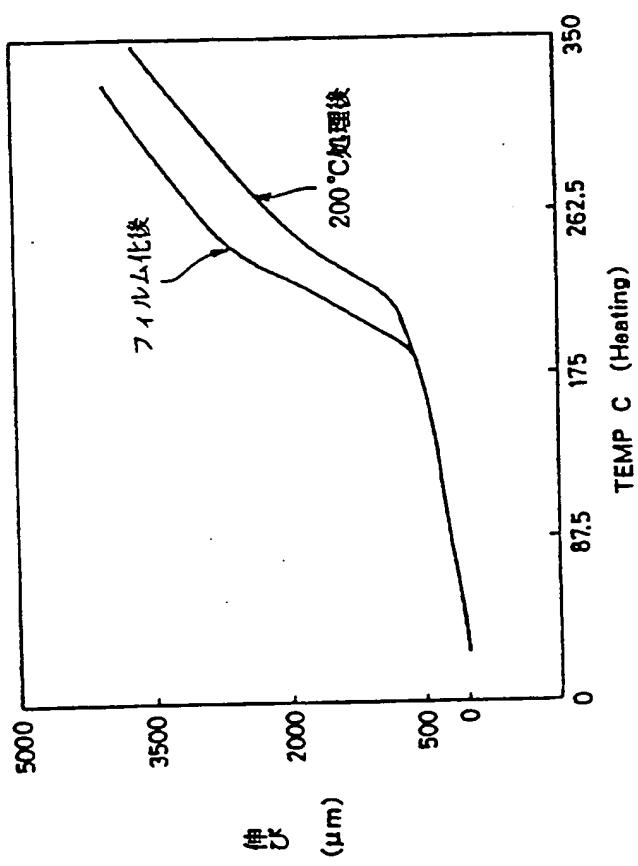
(式中、Zは存在しないか又は—O—、—SO₂—、—C(CF₃)₂—、
—CO—のいずれかを示す)

で表されることを特徴とする請求項1記載のシリケート基含有ポリイミド樹脂。

【図 1】



【図 2】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01039

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08G73/10, C08G77/455

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08G73/10, C08G77/455

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP, 1-204931, A (Sagami Chemical Research Center), August 17, 1989 (17. 08. 89), Claim (Family: none) | 1 - 3 |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "T" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

August 14, 1995 (14. 08. 95)

Date of mailing of the international search report

September 5, 1995 (05. 09. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 95/01039

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08G73/10, C08G77/455

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08G73/10, C08G77/455

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS WPI/L

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|----------------|--|------------------|
| A | JP, 1-204931, A (財団法人 相模中央化学研究所), 17. 8月. 1989 (17. 08. 89), 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-3 |

 C欄の続きを以て文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑惑を提起する文献又は他の文献の発行日
 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
 の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
 矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために
 引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性
 又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
 献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
 がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 08. 95

国際調査報告の発送日

05.09.95

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

杉原 進

①

4 J 9 2 8 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3459